

含水アルミニウムケイ酸塩/粘土鉱物複合体の合成とアンモニウム及びリン酸イオン除去材料としての評価

著者	村木 千博
出版者	法政大学大学院理工学・工学研究科
雑誌名	法政大学大学院紀要．理工学・工学研究科編
巻	62
ページ	1-2
発行年	2021-03-24
URL	http://doi.org/10.15002/00023914

含水アルミニウムケイ酸塩/粘土鉱物複合体の合成とアンモニウム及びリン酸イオン除去材料としての評価

SYNTHESIS OF HYDROXYL ALUMINUM SILICATE / CLAY MINERAL COMPOSITES
AND THE EVALUATION AS AN ADSORBENT OF AMMONIUM AND PHOSPHATE ION

村木千博

Chihiro MURAKI

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士前期課程

Hydroxyl aluminum silicate / clay mineral composites were synthesized through a hydrothermal treatment of precursor solution with Si/Al molar ratios from 0.6 to 1.2 at 98°C for 24 hours for a removal of ammonium and phosphate ions. The adsorption ability of ammonium and phosphate ions was the highest on the composite synthesized at Si/Al molar ratio of 0.8, because of high production rate of hydroxyl aluminum-silicate and clay mineral. The adsorption ability is higher than other adsorbents. This material is used as one of the simultaneous adsorbents of ammonium and phosphate ions in wastewaters.

Key Words : Aluminum Silicate, Adsorption, Water purification

1. 緒言

イオン吸着能を有する含水アルミニウムケイ酸塩(hydroxyl aluminum silicate 以下 HAS)と粘土鉱物(以下 Clay)との複合体(HAS-Clay)は、超高比表面積及びその特異的複合体構造を持つ。地球上で特に豊富な Si と Al を主原料とし、既存ゼオライト合成施設で容易に合成可能な点から、低コストかつ低環境負荷型の機能性吸着材としての応用が検討されている¹⁾。これまでに、水蒸気及び二酸化炭素吸着能が極めて高いことが報告されている¹⁾。一方、液相における報告は少なく、今後応用していくには液相中の機能性の解明が必要不可欠である。特に、その比表面積と特異的構造から、液相中の陽イオンと陰イオンの同時吸着能を有することが考えられる。本研究では、湖沼等閉鎖性水域の富栄養化の主因であるアンモニウムイオン(NH_4^+)とリン酸イオンの除去を目的に、前駆体溶液の Si/Al モル比(0.0~3.0)等 HAS-Clay の合成条件を検討し、 NH_4^+ とリン酸イオンの吸着試験を様々な条件で行い、HAS /Clay 構造が NH_4^+ とリン酸イオンの吸着に与える影響を評価した。

2. 実験方法

2. 1. HAS -Clay の合成

0.45 mol L⁻¹ の塩化アルミニウム水溶液 50 mL に、0.45 mol L⁻¹ のオルトケイ酸ナトリウム水溶液を、目的の Si/Al モル比(0.0~3.0)となるよう添加し、室温にて混合後、30

分かく拌を行った。かく拌後、5 mol L⁻¹ の水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH を 7 に調整後、さらに 1 時間かく拌を行った。生成した懸濁液を 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物に純水を加え、解砕した後、遠心分離を行う操作を繰り返し、脱塩処理を電気伝導度が 0.4 S m⁻¹ 以下になるまで行った。得られた懸濁液の一部は 60 °C で完全乾燥させ、残りの懸濁液は 98 °C で 24 時間水熱処理後、60 °C で完全乾燥させた。乾燥後の試料は、乳鉢にて粉碎後、粉末 X 線回折装置(XRD)により評価した。

2. 2. NH_4^+ 及びリン酸イオン吸着試験

NH_4^+ とリン酸イオン濃度を 100 mg L⁻¹ に調製した NH_4Cl 水溶液及び NaH_2PO_4 水溶液をそれぞれ作製し、5 mol L⁻¹ の NaOH 水溶液及び 15 %塩酸にて pH が 5, 7, 9 となるように調整した。この各溶液 30 mL に対し、試料 0.1 g を遠沈管に添加し、50 rpm で 4 時間かく拌した。添加後には pH が変動するため、pH が 5, 7, 9 となるように常に塩酸及び NaOH 水溶液を添加し、pH 調整を行った。さらに NH_4^+ とリン酸イオン濃度をともに 60 mg L⁻¹ に調製した $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 混合水溶液 30 mL を用いた pH 7, 反応時間 0.1~24h における上記実験も行った。固液分離後の液相中の NH_4^+ 濃度はインドフェノール青法、リン酸イオン濃度はモリブデン青法により定量し、各イオンの吸着量を求めた。

3. 実験結果および考察

3. 1. HAS -Clay の合成

Fig.1 に Si/Al モル比の異なる条件で合成した試料の XRD パターンを示す。Si/Al モル比が 0.6~1.2 で、26 度、39 度付近に HAS 由来ピークが、20 度、35 度付近に Clay 由来ピークが出現し、Si/Al モル比が 0.8 で最もそれらのピークが強くなった。Si/Al モル比が 0.0 では非晶質 Al、0.1 では、擬 Boehmite が生成し、Si/Al モル比が 0.3~0.5 では Gibbsite が生成し、Si/Al モル比が 2.0 以上では非晶質アルミニウムケイ酸塩のピークのみ出現した²⁾。これらのことから、Si/Al モル比が 0.8 で最も純度の高い HAS -Clay が合成されたと考えられる。

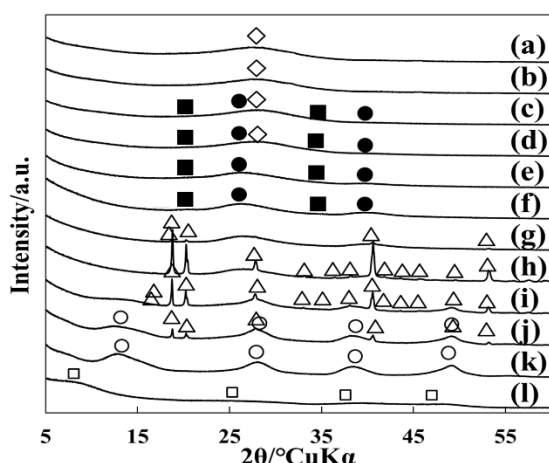


Fig. 1 Si/Al モル比の異なる条件で合成した試料の XRD パターン ●: HAS, ■: Clay (Halloysite 系), △: Gibbsite ○: 擬 Boehmite, ◇: 非晶質 Al シリカ, □: 非晶質 Al Si/Al モル比 (a)3.0, (b) 2.0, (c) 1.2, (d) 1.0, (e) 0.8, (f) 0.6, (g) 0.5, (h) 0.4, (i) 0.3, (j) 0.2, (k) 0.1, (l) 0.0.

3. 2. NH_4^+ ・リン酸イオン吸着能の評価

Fig.2 に各試料の NH_4^+ とリン酸イオン吸着量を示す。 NH_4^+ の吸着は、Si/Al モル比 0.0~0.5 まではほとんど見られず、Si/Al モル比 0.6 以上では Si/Al モル比が大きくなるほど吸着量が増加した。しかし Si/Al モル比が 1.2 以上では、ろ過性が悪くなった。Si/Al モル比 0.8 では既存吸着材の活性炭と比較して 2.7 倍以上の吸着量を示した。また pH による吸着量の違いはほとんど見られなかった。 NH_4^+ は溶存形態が pH に依存しないためと考えられる。

リン酸イオン吸着は、Si/Al モル比が 0.4~3.0 においては、Si/Al モル比 0.8~1.2 で高い吸着を示し、既存吸着材の活性アルミナと比較し 1.3 倍以上の吸着能を持つことが明らかとなった。また pH 5, 7, 9 の順での吸着量が高くなった。HAS の表面電荷は酸性領域でプラスに、アルカリ領域でマイナスになる²⁾。pH 6~7 の等電荷点に対し酸性寄りの pH では吸着サイトの OH 基が増加するためリン酸イオンの吸着量が増加し、アルカリ性寄りでは吸着量が減少したと考えられる。また水溶液中でリン酸イオンは pH 5 では H_2PO_4^- として、pH 7 では H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} として、pH 9 では HPO_4^{2-} として存在する。吸着にはその価数

分吸着サイトの OH 基を要するため、pH 5 で最も吸着したと考えられる。

以上より HAS -Clay が最も純度良く合成された Si/Al モル比 0.8 が NH_4^+ とリン酸イオンの吸着に最適であることが明らかになった。

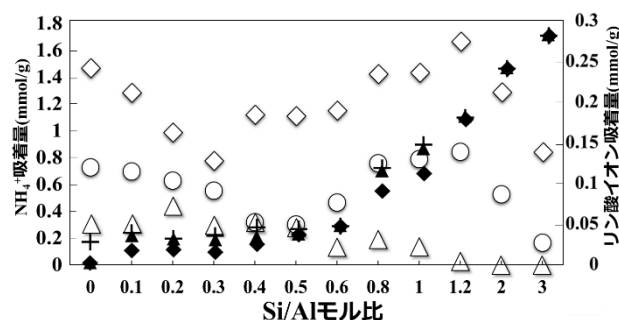


Fig. 2 各試料の NH_4^+ とリン酸イオン吸着量 (NH_4^+ ▲: pH5 ◆: pH7 +: pH9 リン酸イオン ◇: pH5 ○: pH7 △: pH9)

Fig.3 に HAS -Clay (Si/Al モル比 0.8) の NH_4^+ とリン酸イオンの吸着率 (同時吸着) を示す。2 時間で吸着平衡に達し、吸着速度が速いことが分かった。また両イオン共に 50 % 以上の吸着率を示し、とくに NH_4^+ に関しては、90 % 以上の吸着率を示した。

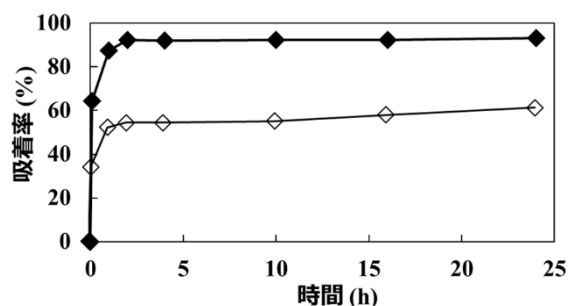


Fig. 3 HAS-Clay (Si/Al モル比 0.8) の NH_4^+ とリン酸イオン吸着率 (同時吸着) ◆: NH_4^+ , ◇: リン酸イオン 条件: (30 mL, pH 7) / 0.1 g HAS -Clay

4. 結言

本研究で合成した HAS -Clay (Si/Al : 0.8) は、 NH_4^+ とリン酸イオンの高い吸着能を示した。これは HAS と Clay の特異的な複合体構造によるものと考えられる。本材料は、低コストで低環境負荷な材料であるため、湖沼等閉鎖性水域の NH_4^+ 及びリン酸イオン除去材料としての利用が期待できる。

参考文献

- 1) 鈴木正哉, 前田雅喜, 犬飼恵一, 高性能吸着材ハスクレイ®の開発, Synthesiology Vol.9 No.3, pp.154-164, 2016
- 2) 宮原英隆, 平井恭正, 森本和也, 万福和子, 鈴木正哉, 非晶質アルミニウムケイ酸塩におけるフッ素・ホウ素吸着機構について, 地盤工学会 Vol.24, pp.39-42, 2018